

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl.⁷
C10M 107/24

(11) 공개번호 10- 2004- 0007307
(43) 공개일자 2004년01월24일

(21) 출원번호 10- 2003- 0046747
(22) 출원일자 2003년07월10일

(30) 우선권주장 JP- P- 2002- 00202016 2002년07월11일 일본(JP)

(71) 출원인 가부시킴가이샤 저펜에너지
일본국 도쿄도 미나토구 도라노몬 2조메 10- 1

(72) 발명자 가마이타카시
일본사이타마켄토다시니이조미나미3- 17- 35가부시킴가이샤저펜에너지내
다카하시히토시
일본사이타마켄토다시니이조미나미3- 17- 35가부시킴가이샤저펜에너지내

(74) 대리인 김성기

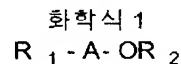
심사청구 : 없음

(54) 냉매 압축식 냉동 사이클 장치용 윤활유 및 작동 매체

요약

본 발명은 할로겐 원자를 포함하지 않는 탄소수 2~ 4의 탄화수소 냉매에 대하여 적절한 상용성과 용해성을 가지며, 윤활성을 손상시키지 않는 점도를 유지할 수 있고, 냉매의 충전량을 적게 할 수 있는 동시에 우수한 윤활성이나 안정성 등을 갖는 냉매 압축식 냉동 사이클 장치용 윤활유 및 작동 매체를 제공하는 것을 목적으로 한다.

탄소수 2~ 4의 할로겐 원자를 포함하지 않는 탄화수소 냉매를 이용하는 냉매 압축식 냉동 사이클 장치용 윤활유에 있어서, 상기 윤활유가 하기 화학식 1로 표시되는 에테르 화합물을 주성분으로 하고, 40°C의 점도가 10~ 100 mm²/s인 냉매 압축식 냉동 사이클 장치용 윤활유 및 탄소수 2~ 4의 할로겐 원자를 포함하지 않는 탄화수소 냉매와 상기 윤활유로 이루어진 냉매 압축식 냉동 사이클 장치용 작동 매체인 것을 특징으로 한다.



상기 식에서 R₁, R₂는 탄소수 1~ 4의 알킬기, A는 m개의 옥시에틸렌기와 n개의 옥시프로필렌기로 이루어진 중합체를 나타내고, m은 0~ 50의 정수, n은 2~ 50의 정수이며, m/n은 1 이하이다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 탄소수 2~ 4의 할로겐 원자를 포함하지 않는 탄화수소, 예컨대 에탄, 프로판, 부탄, 이소부탄 등의 냉매를 이용하는 냉매 압축식 냉동 사이클 장치용 윤활유 및 작동 매체에 관한 것이다.

종래의, 냉동기, 공기조절기, 냉장고 등에 이용되고 있는 냉매 압축식 냉동 사이클 장치에는, 냉매로서 불소와 염소를 구성 원소로 하는 프론(Freon), 예컨대 클로로플루오로카본(CFC)인 R- 11(트리클로로모노플루오로메탄), R- 12(디클로로디플루오로메탄), 하이드로클로로플루오로카본(HCFC)인 R- 22(모노클로로디플루오로메탄) 등의 프론이 사용되어 왔지만, 최근의 오존층 파괴 문제와 관련하여 국제적으로 그 생산 및 사용이 규제되고 현재에는 염소를 함유하지 않는, 예컨대, 디플루오로메탄(R- 32), 테트라플루오로에탄(R- 134 또는 R- 134a) 등의 새로운 수소 함유 프론 냉매로 전환 사용되고 있다. 그러나, 이들 HFC는 오존층을 파괴하지 않지만 온실 효과가 크고, 또 최근 문제시 되고 있는 지구 온난화의 관점에서 볼 때 반드시 우수한 냉매라고는 할 수 없다.

따라서, 할로겐 원자를 포함하지 않는 탄소수 2~ 4 정도의 저급 탄화수소나 암모니아, 이산화탄소 등이 오존층을 파괴하지 않고, 지구 온난화에의 영향도 상기 염소계 혹은 비염소계 플루오르화 탄화수소에 비하여 매우 낮다는 점에서 최근 주목받고 있다. 즉, 이들 화합물은 냉매로서 옛날부터 사용되고 있었지만, 상기 프론계 냉매로 처리된 압축기, 응축기, 조리기 장치, 증발기 등으로 이루어진 냉각 효율이 높은 냉동시스템을 사용하는 것이 검토되고 있으며, 할로겐 원자를 포함하지 않는 저급 탄화수소 냉매용 윤활제로서 냉매와 상용성이 있는, 예컨대 나프텐계 또는 파라핀계 광물유, 알킬벤젠유, 에테르유, 에스테르유, 불소유가 제안되고 있다(일본 특허 공개 평성 제10- 130685호 공보).

그러나, 할로겐 원자를 포함하지 않는 탄화수소 냉매는 광유 등의 윤활제에 대한 용해도가 크기 때문에, 상기와 같은 윤활제를 이용하면 윤활제의 점도가 낮아져 윤활성을 확보할 수 없게 되는 동시에, 냉매의 충전량을 많게해야 할 필요가 있다. 한편, 냉매인 할로겐 원자를 포함하지 않는 탄화수소는 가연성이기 때문에, 그 충전량은 가능한 한 낮게 유지하는 것을 요구하고 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

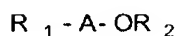
본 발명은 상기 과제를 해결한 것으로, 본 발명의 목적은 할로겐 원자를 포함하지 않는 탄소수 2~ 4의 탄화수소 냉매에 대하여 적절한 상용성과 용해성을 가지며, 윤활성을 손상시키지 않는 점도를 유지할 수 있고, 냉매의 충전량을 적게 할 수 있는 동시에 우수한 윤활성이나 안정성 등을 갖는 냉매 압축식 냉동 사이클 장치용 윤활유 및 작동 매체를 제공하는 데 있다.

발명의 구성 및 작용

본 발명자는 상기 목적을 달성하기 위해 예의 연구를 진행시킨 결과, 특정한 에테르를 주성분으로 한 냉동기유가 탄화수소 냉매에 대하여 적절한 상용성과 용해성을 갖는 동시에 양호한 윤활성, 높은 열·산화 안정성을 지니며, 할로겐 원자를 포함하지 않는 탄소수 2~ 4의 탄화수소 냉매와 함께 이용시, 냉매 압축식 냉동 사이클 장치용 윤활유로서 매우 우수하다는 것을 발견하여 본 발명에 이를 수 있었다.

즉, 본 발명은 탄소수 2~ 4의 할로겐 원자를 포함하지 않는 탄화수소 냉매를 이용하는 냉매 압축식 냉동 사이클 장치용 윤활유에 있어서, 상기 윤활유가 하기 화학식 1로 표시되는 에테르 화합물을 주성분으로 하고, 40°C의 점도가 10 ~ 100 mm²/s인 냉매 압축식 냉동 사이클 장치용 윤활유 및 탄소수 2~ 4의 할로겐 원자를 포함하지 않는 탄화수소 냉매와 상기 윤활유로 이루어진 냉매 압축식 냉동 사이클 장치용 작동 매체로서, 특히 바람직하게는, 상기 탄소수 2~ 4의 할로겐 원자를 포함하지 않는 탄화수소 냉매가 프로판 및/또는 이소부탄으로 이루어진 것이다.

화학식 1



상기 식에서 R_1 , R_2 는 탄소수 1~ 4의 알킬기, A는 m개의 옥시에틸렌기와 n개의 옥시프로필렌기로 이루어진 중합체를 나타내고, m은 0~ 50의 정수, n은 2~ 50의 정수이며, m/n은 1 이하이다. 바람직하게는 상기 화학식 1 중의 R_1 , R_2 가 메틸기이며, 또한 상기 화학식 1 중의 옥시에틸렌기의 개수 m은 0이다.

본 발명에서 말하는 탄소수 2~ 4의 할로젠 원자를 포함하지 않는 탄화수소 냉매로는, 에탄, 프로판, 부탄, 이소부탄 및 이들 2종 이상의 혼합물이 이용되지만, 특히, 프로판, 이소부탄 및 이들 혼합물이 적합하다.

본 발명에 있어서, 상기 화학식 1의 에테르 화합물은 폴리알킬렌글리콜의 말단 수산기를 알킬기로 치환한 것이다. 이 에테르 화합물은 탄화수소 냉매의 용해성이 낮은 것이 바람직하고, 이를 위해서는 R_1 , R_2 의 탄소수가 1~ 4로 작은 것이 좋으며, 특히 메틸기가 바람직하다.

또한, 화학식 1 중의 A의 중합쇄는 옥시프로필렌기를 단독으로 포함하거나, 옥시에틸렌기 및 옥시프로필렌기 모두를 포함하는 것으로, 옥시에틸렌기의 개수 m은 0~ 50의 범위의 것이라면 지장은 없지만, 윤활유의 흡습성을 작게 하기 위해서는 m은 작은 쪽이 좋고, 바람직하게는 5 이하, 특히 0인 것이 바람직하다. 한편, 옥시프로필렌기의 개수 n은 2~ 50의 범위의 것이라면 특별한 지장 없이 이용할 수 있다.

상기 화학식 1의 에테르 화합물로서, 중합쇄에 옥시에틸렌기 및 옥시프로필렌기의 모두를 포함하는 것은 랜덤 공중합체이어도 좋고, 블록 공중합체이어도 좋지만, 저온 특성의 관점에서 랜덤 공중합체가 바람직하다.

본 발명에 이용되는 윤활유는 이 화학식 1의 에테르 화합물을 주성분으로 하는 것으로서, 윤활유 중의 적어도 50 질량%, 바람직하게는 80 질량% 이상, 특히 바람직하게는 95 질량% 이상의 그 화합물을 함유한다.

또한, 상기 윤활유는 적절한 윤활 성능을 갖기 위해서 윤활에 필요한 유막을 유지할 수 있는 점도를 갖는 것이 요구되며, 냉매와 혼합하기 전의 40°C의 점도가 10~ 100 mm²/s일 필요가 있고, 특히, 15~ 46 mm²/s인 것이 바람직하다.

또, 40°C의 점도는 JIS K 2283에 규정된 「원유 및 석유 제품의 동점도 시험 방법 및 석유 제품 점도 지수 산출 방법」에 의해 측정된다.

또한, 그 점도 범위를 갖는 윤활유는 상기 화학식 1의 에테르 화합물의 합성시에 반응 온도나 반응 시간을 적절하게 선정함으로써 조절할 수 있지만, 나아가서는, 점도가 다른 복수의 에테르 화합물이나 다른 윤활유를 혼합하여 그 점도 범위로 조정하여도 좋다.

더욱이, 본 발명의 윤활유는 안정성의 면에서 산가가 1 mgKOH/g 이하, 특히 0.1 mgKOH/g 이하인 것이 바람직하다. 수산기가는, 상기 화학식 1의 말단 수산기를 완전히 알킬 치환하는 것은 불가능하기 때문에 이를 낮추기가 매우 곤란하지만, 수산기의 잔존량이 많으면 냉동기유가 저온에서 백탁하고, 냉동 사이클의 캐필러리 장치를 폐색시키는 등 바람직하지 못한 현상이 일어나기 때문에 수산기가는 30 mgKOH/g 이하, 15 mgKOH/g 이하로 하는 것이 바람직하다.

상기 화학식 1로 표시되는 에테르 화합물을 주성분으로 하는 본 발명의 윤활유를 탄화수소 냉매를 이용한 냉매 압축식 냉동 사이클 장치용 윤활유로서 이용하면, 저온에서 고온까지의 넓은 영역에서 서로 적절한 상용성과 용해성을 나타내어 그 윤활성과 열 안정성을 대폭 향상시킬 수 있다.

또, 본 발명에 따른 윤활유에는, 냉매 압축식 냉동 사이클 장치용 윤활유로서의 기능을 만족하는 범위내에서, 에스테르 화합물, 알킬벤젠이나 광유 등의 윤활유를 적절하게 혼합할 수 있고, 또한 종래, 냉동기유 등으로 사용되고 있는 산화 방지제, 마모 방지제, 에폭시 화합물 등의 첨가제를 적절하게 첨가할 수 있다.

본 발명의 다른 한 범주는 상기 탄화수소 냉매와 윤활유로 이루어진 작동 매체이지만, 이 냉매와 윤활유와의 사용비는 냉동 사이클 장치의 종류에 따라 다르기 때문에 일률적으로는 말할 수 없다. 그러나, 통상은, 질량비로 1/10~ 2/1의 범위에서 적절하게 선택된다.

본 발명의 윤활유 및 작동 매체는 압축기, 응축기, 조리기개 장치(팽창 밸브 또는 캐필러리 튜브 등의 냉매 유량 제어부), 증발기 등을 가지며, 이들 사이에서 냉매를 순환시키고 냉각 효율이 높은 냉매 압축식 냉동 사이클 장치에서, 특히, 로터리 컴프레서 등의 고압 컴프레서를 갖는 냉동 사이클 장치에서 적합하게 사용될 수 있다.

이하, 실시예에 의해 본 발명을 구체적으로 설명한다.

실시예 1~ 3의 공시유

(1) 표 1에 나타난 에테르 화합물을 공시유(供試油)로서 이용하였다.

[표 1]

	화학식1의 에테르 화합물					40°C점도 (mm ² /s)	산가 (mgKOH/g)	수산기가 (mgKOH/g)
	R ₁	R ₂	m	n	중합체의 종류			
실시에1	CH ₃	CH ₃	4	14	랜덤 공중합체	46	0.02	12
실시에2	CH ₃	CH ₃	0	14	모노 중합체	32	0.01	8
실시에3	C(CH ₃) ₃	CH ₃	4	14	랜덤 공중합체	46	0.02	16

(4) 비교예 1의 공시유: 파라핀계 광유로 이루어진 냉동기유(프레올 S10: 저팬에너지 제조), 40°C 점도 10 mm²/s

(5) 비교예 2의 공시유: 파라핀계 광유로 이루어진 냉동기유(프레올 S32: 저팬에너지 제조), 40°C 점도 32 mm²/s

(6) 비교예 3의 공시유: 나프텐계 광유로 이루어진 냉동기유(스니소 3GS: 니혼 썬 세키유사 제조), 40°C 점도 30 mm²/s

(7) 비교예 4의 공시유: 폴리옥시프로필렌글리콜모노알킬에테르 (아데카카폴M- 30; 아사히덴카코교사 제조), 40°C 점도 33 mm²/s

(8) 비교예 5의 공시유: 2- 에틸헥사놀과 팔미틴산의 모노에스테르(코니스타 MB- 816; 니혼유시사 제조), 40°C 점도 8 mm²/s

(9) 비교예 6의 공시유: 다음 2종의 카르보네이트 혼합물(산가 0.01 mgKOH/g), 40°C 점도 8 mm²/s

(f) 디벤질카르보네이트; 50 중량부

(g) 벤질- 페닐에틸카르보네이트; 50 중량부

용해성 시험

공시유 15 g을 유리로 만든 내압 용기에 넣고, 이소부탄 3~ 10 g를 봉입한 다음, 온도를 실온으로부터 80°C 사이중 특정 온도로 설정하고, 이소부탄을 용해한 공시유의 체적 및 그 때의 압력으로부터 계산하여 온도/압력/용해도 곡선을 작성하였다. 그 용해도로부터 대표적인 실용 조건인 60°C, 0.6 MPa에서의 각 공시유중 이소부탄 용해량(용해 이소부탄/(시공유+ 용해 이소부탄); 중량%)을 판독하여 그 결과를 표 2에 나타내었다.

[표 2]

공시유	용해량(중량%)
실시에 1	15
실시에 2	17
실시에 3	18
비교예 1	71
비교예 2	65
비교예 3	67
비교예 4	18
비교예 5	51
비교예 6	40

상기 공시유에 대해서, 냉동기유로서의 다음 각 성능을 다음에 나타내는 조건 하에서 측정 및 평가하여 그 결과를 표 3에 나타내었다.

운활성

ASTM D- 3233- 73에 의거하여, 파렉스(Falex) 열처리 하중을 이소부탄을 붙어넣는 제어 분위기하(70 Mℓ/min)에서 측정하였다.

열 안정성

ANSI/ASHRAE 97- 1983에 의거하여, 공시유 20 g과 이소부탄 5 g 및 촉매(철, 구리, 알루미늄의 각 선)를 스테인레스제 볼베(100 Mℓ)에 봉입하고, 175℃로 가열하여 10일 간 유지한 후, 공시유의 색상(ASTM 표시) 및 산가를 측정하였다.

흡습성

100 Mℓ 비이커에 샘플유 60 g을 넣고, 온도 25℃, 습도 70%의 분위기에서 개방 상태로 3시간 정치한 후, 수분 농도를 컬 피셔법에 의해 측정하였다.

[표 3]

공시유	열처리하중 (N)	열안정성		흡습성 (수분ppm)
		색상(ASTM)	산가 (mgKOH/g)	
실시에 1	4500	L 0.5	0.01	1700
실시에 2	4600	L 0.5	0.01	1300
실시에 3	4000	L 0.5	0.01	1600
비교예 1	1700	L 1.0	0.01	40
비교예 2	2060	L 1.0	0.01	35
비교예 3	2040	L 1.0	0.01	35
비교예 4	2800	L 0.5	0.78	3760
비교예 5	3000	L 0.5	0.18	450
비교예 6	3200	L 0.5	0.35	510

표 2 및 표 3으로부터 알 수 있는 바와 같이, 본 발명에 따른 에테르 화합물은 비교예 1~ 3의 광유계 냉동기유, 비교예 5의 모노에스테르, 비교예 6의 카르보네이트 등과 비교했을 때 냉매의 용해도가 적절히 낮아 냉매 충전량을 적게 할 수 있다. 또한, 비교예 4의 에테르는 냉매와의 용해성은 낮지만, 구조 내에 수산기를 갖기 때문에 열 안정성이 나쁘고, 나아가서는 흡습성도 높아 냉동기유로서 알맞지 않는 것을 알 수 있다. 비교예 5, 6의 모노에스테르 및 카르보네이트도 본 발명의 에스테르와 비교하면 냉매와의 용해성뿐만 아니라, 운활성, 열 안정성에서 뒤떨어지는 것을 알 수 있다.

발명의 효과

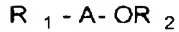
본 발명의 냉동기유는 탄화수소 냉매에 대하여 적절한 상용성 및 용해성을 갖는 동시에, 낮은 흡습성, 양호한 운활성, 높은 열 산화 안정성을 갖고 있기 때문에 냉동기유로서 종합 성능이 우수한 각별한 효과를 갖는다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

탄소수 2~ 4의 할로겐 원자를 포함하지 않는 탄화수소 냉매를 이용하는 냉매 압축식 냉동 사이클 장치용 윤활유에 있어서, 상기 윤활유가 하기 화학식 1로 표시되는 에테르 화합물을 주성분으로 하고, 40°C의 점도가 10~ 100 mm²/s인 것을 특징으로 하는 냉매 압축식 냉동 사이클 장치용 윤활유.

화학식 1



상기 식에서 R₁ 및 R₂는 탄소수 1~ 4의 알킬기, A는 m개의 옥시에틸렌기와 n개의 옥시프로필렌기로 이루어진 중합쇄를 나타내고, m은 0~ 50의 정수, n은 2~ 50의 정수이며, m/n은 1 이하이다.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 화학식 1 중의 R₁, R₂가 메틸기인 것을 특징으로 하는 냉매 압축식 냉동 사이클 장치용 윤활유.

청구항 3.

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 화학식 1 중의 옥시에틸렌기의 개수 m이 0인 것을 특징으로 하는 냉매 압축식 냉동 사이클 장치용 윤활유.

청구항 4.

탄소수 2~ 4의 할로겐 원자를 포함하지 않는 탄화수소 냉매와 제1항 또는 제2항에 기재한 윤활유로 이루어진 냉매 압축식 냉동 사이클 장치용 작동 매체.

청구항 5.

제1항 또는 제2항에 기재한, 탄소수 2~ 4의 할로겐 원자를 포함하지 않는 탄화수소 냉매가 프로판 및/또는 이소부탄인 것을 특징으로 하는 냉매 압축식 냉동 사이클 장치용 윤활유 및 작동 매체.